

L7 ANSWER 1 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS

130:169111 Colored curing agent compositions with good storage stability, curing of **unsaturated** polyesters or **vinyl ester** polymers using them, and their cured products. Ishiwatari, Akio (Kayaku Akuzo Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11043618 A2 19990216 Heisei, 6 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1997-213934 19970725.

AB Title compns. contain org. peroxides and azo **dyes** I. Thus, 99.5 parts Kayamek A (Me Et ketone peroxide) and 0.5 part Orient Oil Yellow

129 (I) were mixed to give a compn. showing good storage stability. Dispersion of the compns. can be easily recognized by coloration.

L7 ANSWER 2 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS

124:31244 Ketone peroxide compositions and curing of **unsaturated** polyesters or **vinyl ester** polymers using them. Takamura, Masumi; Ikeda, Yoshimine; Ujigawa, Norihisa (Nippon Oils & Fats Co Ltd, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07228569 A2 19950829 Heisei, 7 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1994-19571 19940216.

AB Unsatd. polyesters or vinyl ester polymers are cured using compns. contg. ketone peroxides, diluents  $R_1CH(OR_2)Me$  [ $R_1 = C_nH_{2n+1}$ ,  $C_mH_{2m+1}CO_2(CH_2)_n$ ;

R2  $= C_mH_{2m+1}$ ;  $n = 1-4$ ;  $m = 0-3$ ], and optionally **dyes** as polymn. initiators. Thus, 1% MEK peroxide compn. (viscosity 4.1 cSt at 30.degree.) contg. 3-methoxybutyl acetate was mixed with Epolac G 110AL and 0.3 part 6% Co naphthenate soln. and kept at 25.degree. for 24 h to give a cured product.

L7 ANSWER 3 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS

101:193138 Colored curing agent for **unsaturated** polyester or **vinyl ester** resin. (Kayaku Noury Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59120612 A2 19840712 Showa, 4 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1982-227089 19821227.

AB The title agent comprises org. peroxide (e.g. Me Et ketone peroxide (I)

[ 1338-23-4] and a **dye**, i.e., II or III ( $R_1 = Et$ ,  $CH_2OCO_2Me$ ,  $CH_2OCO_2Et$ ,  $C_2H_4OCO_2Me$ ,  $C_2H_4OCO_2Et$ ;  $R_2 = C_2H_4CN$ ,  $C_2H_4OH$ ;  $R_3 =$

H,  $CN$ ;  $R_4 = H$ ,  $Me$ ). For example, 0.5% Kayaset Red R 902 (III;  $R_1 = Et$ ;  $R_2 = C_2H_4CN$ ;  $R_4 = Me$ ) [16586-42-8] was mixed with I. The active O content

was 10.08, 10.06 and 10.05% immediately, and after 3- and 6-mo storage, resp.

=> s L3 and crosslinking catalysts/ti

日本国特許庁 (JP)

特許出願公開

公開特許公報 (A)

昭59-120612

Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	公開 昭和59年(1984)7月12日
C 08 F 299/04		8118-4 J	
299/02		8118-4 J	発明の数 1
C 08 K 5/14	C A F	6681-4 J	審査請求 未請求
5/23	C A C	6681-4 J	
5/46	C A C	6681-4 J	
C 08 L 63/10		6958-4 J	
67/06		6911-4 J	

(全 4 頁)

不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル  
樹脂用着色硬化剤

発明者 尾原照通

山口県厚狭郡山陽町大字郡2959

出願人 化薬スーリー株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目2

番1号

代理人 弁理士 竹田和彦

特 願 昭57-227089

出 願 昭57(1982)12月27日

発明者 柳昭一

与野市上落合1039

明 細 書

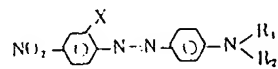
1. 発明の名称

不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル  
樹脂用着色硬化剤

2. 特許請求の範囲

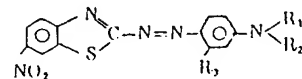
有機過酸化剤と次の(I)又は(II)の構造式で示さ  
れる染料とからなることを特徴とする不飽和ポ  
リエステル樹脂又はビニルエステル樹脂用着色  
硬化剤。

(I)



(式中、 $\text{R}_1$  は  $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ 、  
又は  $-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  を示し、 $\text{R}_2$  は、  
 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  又は  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  を示し、 $\text{X}$  は  $-\text{H}$  又は  
 $-\text{CN}$  を示す。)

(II)



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は (I) 式と同じ  $\text{R}_3$  は  $-\text{H}$   
又は  $-\text{CH}_3$  を示す)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、貯蔵安定性が良好で、不飽和ポリ  
エステル樹脂 (以下UP樹脂と略す) 又は、ビ  
ニルエステル樹脂 (以下VE樹脂と略す) に混  
合した場合、混合の程度が、十分確認でき、樹  
脂が、ゲル化、硬化するとともに、着色剤の色  
が消色して製品の外観をそこなわない赤色系染  
料を混合した有機過酸化剤組成に関するもので  
ある。UP樹脂やVE樹脂の硬化剤としては、  
常温成形用には、メチルエチルケトンパーオキ  
サイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイ  
ド、シクロヘキサノンパーオキサイド、アセチ  
ルアセトンパーオキサイドなどが、ナフタン酸  
コバルト等の促進剤を併用して使用され、加熱  
成形用には、ベンゾイルパーオキサイド、ラウ

ロイルパーオキサイド、クノンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオクトエート、ターシャリーブチルパーベンゾエートなどが使用される。

EP樹脂とは、マレイン酸、フマル酸のような不飽和ジカルボン酸と無水フタル酸のような飽和ジカルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコールのようなグリコールの重縮合反応により生成した不飽和アルキッドに、ステレンジアリルフタレートのような不飽和基をもつモノマーを混合したものである。

V樹脂とは、エポキシ樹脂にアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和一塩基酸を、単一又はフマル酸、マレイン酸等の不飽和二塩基酸と併用して反応させた不飽和アルキッドにステレン、ジアリルフタレートのような不飽和基をもつモノマーを混合したものである。

EP樹脂又は、V樹脂は通常、樹脂に対し1～2%の硬化剤を混合して常温又は加熱して硬化成形されるが、硬化樹脂の特性を十分発揮

させるためには、硬化反応をできるだけ均一に行い、硬化不良クラック、白化の発生を防止することが重要である。

硬化反応を均一にするためには、硬化剤を樹脂に均一に混合することが、必要であるが、高々1～2%の無色透明硬化剤の樹脂への分散を確認することは実際には、かなり困難なことである。

これに対し、特公昭32-3387、特公昭47-1112などにおいて、硬化剤をあらかじめ、顔料、染料で着色し、硬化剤を樹脂に混合する際、その色で分散状態が目視できるようにした着色硬化剤が考案された。

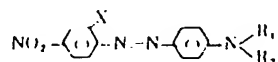
硬化剤は、その化学的性質に強い酸化性と不安定性をもっているため、大部分の着色剤は、硬化剤に混合した場合、硬化剤の貯蔵安定性をそこなう。又、着色剤自身も硬化剤の作用を受けて著しく、変退色するため、非常に限られた着色剤のみがこの目的に使用可能であった。これらの限定された着色剤は、硬化剤の貯蔵安定

性をそこなわず、着色剤自身も貯蔵中に変退色しないという所期の目的は一応達し、又この着色硬化剤の目的である、硬化剤の樹脂への分散状態の確認という目的は達したものの、樹脂硬化後着色剤による色がそのまま残り、成形品の外観を著しくそこなうという重大な欠点があった。

そのため、これらの着色硬化剤は、広く使用されるに至らず、硬化剤の分散の確認は、長年の勘と経験にたよるという従来の方法で行わざるを得なかった。

本発明者らは、種々検討の結果、次の即又は(II)の構造式

(I)

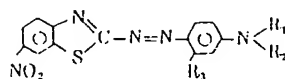


(式中、 $\text{R}_1$ は $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ 又は

$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ を示し、 $\text{R}_2$ は、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$

又は $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ を示しXは $-\text{H}$ 又は $-\text{CN}$ を示す。)

(II)



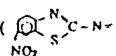
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は(I)式と同じ $\text{R}_3$ は $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ を示す)

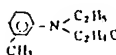
で示した染料で、硬化剤(有機過酸化物)を着色化することにより、貯蔵安定性が良好であること(硬化剤が分解されず、変退色のないこと)は勿論のこと、従来の着色硬化剤を使用した場合、硬化後も、樹脂硬化物に色が残るという欠点を完全に解決することに成功した。

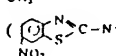
さらに、本発明の着色硬化剤は、樹脂の硬化の進行に伴って色が徐々に退色し、最終的に完全に消えるので、硬化の過程を着色程度によって確認することによって、作業管理を容易にする効果もあわせて見出すことにより本発明に大

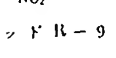
った。

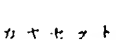
本発明に使用する上記 (I) 又は (II) の構造式をもつ染料としては、たとえば、日本化薬 K.K.

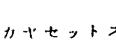
製のカセットレッド R-902 (  )、

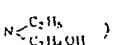
カセットレッド R-910 (  )、

カセットレッド R-922 (  )、

カセットルビン 712 (  )、

カセットスカーレット 926 (  )、

カセットスカーレット 926 (  )、

カセットスカーレット 926 (  )、

への添加量は、0.0001%～5%が好ましく、さらに好ましくは、0.01%～1%である。

使用できる硬化剤としては、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、ベン

ゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルパーオクトエート、ターシャリーブチルパーベンゾエートなどが、液状品、ペースト品、粉体品の形態で使用することができる。

次に実施例をあげる。

実施例 1～5。

メチルエチルケトンパーオキシド (以下 MEKP と略す) に各種着色剤を 0.5 重量部溶解して製造した着色硬化剤の貯蔵安定性について、活性酸素量と色相の経時変化を第 1 表に示した。

第 1 表

	着色剤名	測定項目	貯蔵安定性 (貯蔵期間)		
			貯蔵直後	3ヶ月後	6ヶ月後
(比較例)	なし	①活性酸素量 (mg/kg) ②色	1015	1010	1008
(比較例)	オイルレッド	① ②	1008	1004	1002
(比較例)	バタイエロー	① ②	1009	1005	1003
(比較例)	ベンガラ	① ②	1010	1010	1012
(比較例)	フロンアズブルー	① ②	1006	1020	1050
(実施例 1)	カセットレッド R-902	① ②	1008	1005	1005

(比較例 2)	カセットレッド R-910	① ②	1009	1008	1005
(比較例 3)	カセットレッド R-922	① ②	1007	1005	1003
(比較例 4)	カセットルビン 712	① ②	1007	1005	1005
(実施例 5)	カセットスカーレット 926	① ②	1010	1008	1004

※ 測定項目中、①は活性酸素量、②は色相を示す。

※※ 着色硬化剤の色相評価は、○ (変化なし)、△ (やや変色)、× (完全に変色) を示す。

実施例 6～14。

MEKP 以外の代表的な有機過酸化物に各種着色剤を 0.5 重量部溶解して製造した着色硬化剤の貯蔵安定性について、活性酸素量と色相の経時変化を第 2 表に示した。

第 2 表

	使用した過酸化剤	測定項目	貯蔵安定性 (貯蔵期間)		
			貯蔵直後	3ヶ月後	6ヶ月後
(比較例)	なし	①活性酸素量 (mg/kg) ②色	1015	1010	1008
(比較例)	オイルレッド	① ②	1008	1004	1002
(比較例)	バタイエロー	① ②	1009	1005	1003
(比較例)	ベンガラ	① ②	1010	1010	1012
(比較例)	フロンアズブルー	① ②	1006	1020	1050
(実施例 6)	カセットレッド R-902	① ②	1008	1005	1005
(実施例 7)	カセットレッド R-910	① ②	1007	1005	1003
(実施例 8)	カセットルビン 712	① ②	1007	1005	1005
(実施例 9)	カセットスカーレット 926	① ②	1010	1008	1004

※ 測定項目中、①は活性酸素量、②は色相を示す。

※※ 着色硬化剤の色相評価は、○ (変化なし)、△ (やや変色)、× (完全に変色) を示す。

第 3 表

第1表、第2表より、実施例は、実用の期間内に  
おいて、いずれも活性酸素量および色相の経時変  
化は少なく貯蔵安定性は良好である。

実施例15～32.

UP樹脂(大日本インキ化学工業KK製、ポリ  
ライト8010)またはVP樹脂(昭和高分子  
KK製、リボシール-806)に、着色硬化剤をそ  
れぞれ1%添加混合して、それぞれの成形温度で  
厚さ3mmの注型板を硬化、成形した。

その場合、注型板の色相変化を樹脂のゲル化時点  
および硬化時点(樹脂の硬化発熱が最高温度に達  
した時点)で観察した結果を第3表に示す。

硬化剤	着色剤	成形 温度	成形時の着色剤の色変化			
			UP樹脂	VP樹脂	UP樹脂	VP樹脂
メチルエチルケ トンパーオキシ ド	①なし(比較例)	室温	○	○	○	○
	②オイルレッド(-)		×	×	×	×
	③バタージェロー(-)		×	×	×	×
	④フタロンア ニンジブルー(-)		×	×	×	×
	⑤カヤセット レッドR902 (発熱例15,16)		△	△	△	△
	⑥カヤセット レッドR910 (発熱例17,18)		△	△	△	△
ベンゾイルパー オキシド	⑦カヤセット ルビン712 (発熱例19,20)	80℃	△	△	△	△
	①(比較例)		○	○	○	○
	②(-)		×	×	×	×
	③(-)		×	×	×	×
	④(-)		×	×	×	×
	⑤(発熱例21,22)		△	○	△	○
ターシャリア ブアルパーベン ゾート	⑥(=23,24)	100℃	△	○	△	○
	⑦(=25,26)		△	○	△	○
	①(比較例)		○	○	○	○
	②(-)		×	×	×	×
	③(-)		×	×	×	×
	④(-)		×	×	×	×
	⑤(発熱例27,28)		△	△	△	△
	⑥(=29,30)		△	△	△	△
	⑦(=31,32)		△	○	△	○

- ※ 着色剤は①なし、②オイルレッド、③バタージェロー、  
④フタロンア  
ニンジブルー、⑤カヤセットレッドR902、  
⑥カヤセットレッドR910、⑦カヤセットルビン712

を使用した。

※ 硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキシドを使用し  
た場合は、促進剤として6%ナフテン酸コバルトを0.5%  
使用した。

※ 注型板の色相評価は、○(完全に消色)、△(やや消色)  
×(完全に残っている)の三段階で示した。

第3表から、比較例に示すように、従来の着色硬化  
剤を使用して樹脂を硬化させた場合、樹脂硬化  
後も、着色剤の色がそのまま残るのに対し、本発  
明による着色硬化剤を使用した場合、いずれの場  
合でも、樹脂がゲル化するとともに、色が徐々に  
消色し、硬化により完全に色は消失して無色硬化  
剤を使用したと同等のすぐれた外観の硬化物を得  
ることができた。

特許出願人 化研ヌーリー株式会社